

IN THE U.S. PATENT AND TRADEMARK OFFICE



Applicant(s): OKAMOTO, Satoshi et al.

Application No.:

Group:

Filed: July 27, 2001

Examiner:

For: AROMATIC LIQUID-CRYSTALLINE POLYESTER SOLUTION COMPOSITION

L E T T E R

Assistant Commissioner for Patents  
Box Patent Application  
Washington, D.C. 20231

July 27, 2001  
2185-0558P-SP

Sir:

Under the provisions of 35 USC 119 and 37 CFR 1.55(a), the applicant hereby claims the right of priority based on the following application(s):

<u>Country</u>	<u>Application No.</u>	<u>Filed</u>
JAPAN	2000-230782	07/31/00
JAPAN	2000-244276	08/11/00
JAPAN	2001-089622	03/27/01
JAPAN	2001-132009	04/27/01

A certified copy of the above-noted application(s) is(are) attached hereto.

If necessary, the Commissioner is hereby authorized in this, concurrent, and future replies, to charge payment or credit any overpayment to deposit Account No. 02-2448 for any additional fees required under 37 C.F.R. 1.16 or under 37 C.F.R. 1.17; particularly, extension of time fees.

Respectfully submitted,

BIRCH, STEWART, KOLASCH & BIRCH, LLP

By: 

JOHN W. BAILEY  
Reg. No. 32,881  
P. O. Box 747

Falls Church, Virginia 22040-0747

Attachment  
(703) 205-8000  
/kw

日本国特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

July 27, 2001  
BSKB, LLP  
(703) 205-8000  
2185-0538P  
1 of 4

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出願年月日

Date of Application:

2000年 7月31日

出願番号

Application Number:

特願2000-230782

出願人

Applicant(s):

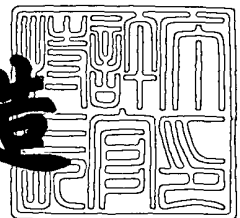
住友化学工業株式会社



2001年 6月15日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2001-3056412

【書類名】 特許願

【整理番号】 P151853

【提出日】 平成12年 7月31日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C08J 5/18

B29C 41/12

C08G 63/60

【発明者】

【住所又は居所】 茨城県つくば市北原 6 住友化学工業株式会社内

【氏名】 岡本 敏

【発明者】

【住所又は居所】 茨城県つくば市北原 6 住友化学工業株式会社内

【氏名】 平川 学

【特許出願人】

【識別番号】 000002093

【氏名又は名称】 住友化学工業株式会社

【代理人】

【識別番号】 100093285

【弁理士】

【氏名又は名称】 久保山 隆

【電話番号】 06-6220-3404

【選任した代理人】

【識別番号】 100094477

【弁理士】

【氏名又は名称】 神野 直美

【電話番号】 06-6220-3404

【選任した代理人】

【識別番号】 100113000

【弁理士】

【氏名又は名称】 中山 亨

【電話番号】 06-6220-3404

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 010238

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9903380

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

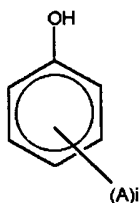
【発明の名称】 芳香族液晶ポリエステル溶液組成物およびフィルムの製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下記一般式 (I)

【化 1】



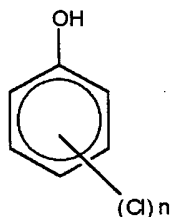
..... (I)

(式中、Aはハロゲン原子またはトリハロゲン化メチル基を、iは1以上5以下の整数値を示す。iが2以上の場合、複数あるAは同一でも異なってもよい。)で表されるハロゲン置換フェノール化合物を30重量%以上含有する溶媒100重量部に対して、0.5~100重量部の芳香族液晶ポリエステルを溶解させてなることを特徴とする芳香族液晶ポリエステル溶液組成物。

【請求項 2】

ハロゲン置換フェノール化合物が、下記一般式(II)で示される塩素置換フェノールであることを特徴とする請求項1記載の芳香族液晶ポリエステル溶液組成物。

【化 2】



..... (II)

(式中、nは1以上5以下の整数値を示す。)

【請求項 3】

芳香族液晶ポリエステルが、*p*-ヒドロキシ安息香酸に由来する繰り返し構造単位30～80mol%、ヒドロキノン、レゾルシノール、4,4'-ジヒドロキシビフェニル、ビスフェノールAおよびビスフェノールSからなる群から選ばれた一種または二種以上の化合物に由来する繰り返し構造単位10～35mol%、並びにテレフタル酸、イソフタル酸およびナフタレンジカルボン酸からなる群から選ばれた一種または二種以上の化合物に由来する繰り返し構造単位10～35mol%から実質的になることを特徴する請求項1または2記載の芳香族液晶ポリエステル溶液組成物。

【請求項4】

請求項1～3のいずれかに記載の芳香族液晶ポリエステル溶液組成物から溶媒を除去して得られることを特徴とする芳香族液晶ポリエステルフィルム。

【請求項5】

請求項1～3のいずれかに記載の芳香族液晶ポリエステル溶液組成物を支持基板上に流延し、該溶液組成物から溶媒を除去することを特徴とする芳香族液晶ポリエステルフィルムの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、芳香族液晶ポリエステル溶液組成物、芳香族液晶ポリエステルフィルムおよびその製造方法に関する

【0002】

【従来の技術】

芳香族液晶ポリエステルは、優れた高周波特性、低吸湿性を示すことから、エレクトロニクス基板材料としての応用に期待が集まりつつある。従来提案されている押し出し成形による芳香族液晶ポリエステルから得られる芳香族液晶ポリエステルフィルムは概して、液晶ポリエステルが押し出し方向に著しく配向する特性があるため、縦方向（流れ方向）の力学的物性に比べて、横方向のそれが弱くなる欠点があった。液晶ポリエステルフィルムの力学的物性の異方性を緩和させるため、複数のダイを用いて押し出し成形する方法が開示されているが（特表平

4-506779号公報)、配向方向が互いに垂直なフィルムの貼り合わせになるため、ミクロには十分な異方性の緩和効果が無く、また30 $\mu$ m以下の薄いフィルムを得ることも困難である。

一方、液晶ポリエステルの等方性フィルムを得る方法として、溶媒としてのトリフルオロ酢酸に液晶ポリエステルを溶解後、流延し、流延物から溶媒を蒸発させてフィルムを得る方法(特開昭62-64832号公報)が知られているが、トリフルオロ酢酸は腐食性が強く、また沸点が低いため取り扱いが困難であるという問題点があった。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、より取り扱いが容易な溶媒を用いてなる芳香族液晶ポリエステル溶液組成物、該組成物を用いてなる異方性の少ないフィルム、およびその製造方法を提供することにある。

【0004】

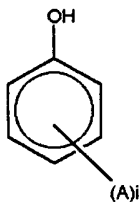
【課題を解決するための手段】

本発明者らは、上記問題点を解決するために鋭意検討した結果、特定のハロゲン置換フェノール化合物を30重量%以上含有する溶媒に特定量の芳香族液晶ポリエステルを溶解させることができ、該溶液を流延した後、溶媒を除去させることにより、上記目的を達成できることを見出し本発明に至った。

【0005】

すなわち本発明は、〔1〕下記一般式(I)

【化3】



..... (I)

(式中、Aはハロゲン原子またはトリハロゲン化メチル基を、iは1以上5以下

の整数値を示す。 $i$ が2以上の場合、複数あるAは同一でも異なってもよい。)で表されるハロゲン置換フェノール化合物を30重量%以上含有する溶媒100重量部に対して、0.5~100重量部の芳香族液晶ポリエステルを溶解させてなる芳香族液晶ポリエステル溶液組成物に係るものである。

また本発明は、〔2〕上記〔1〕の芳香族液晶ポリエステル溶液組成物から溶媒を除去して得られる芳香族液晶ポリエステルフィルムに係るものである。

さらに本発明は、〔3〕上記〔1〕の芳香族液晶ポリエステル溶液組成物を支持基板上に流延し、該溶液組成物から溶媒を除去する芳香族液晶ポリエステルフィルムの製造方法に係るものである。ここで本明細書において用いられる用語の「フィルム」は、シート状の極薄のフィルムから肉厚のフィルムを含有するもので、シート状のみならず、瓶状の容器形態などを含有するものである。

#### 【0006】

##### ・【発明の実施の形態】

以下に本発明を詳述する。

本発明において用いられる液晶ポリエステルは、サーモトロピック液晶ポリマーと呼ばれるポリエステルであり、例えば、芳香族ジカルボン酸と芳香族ジオールと芳香族ヒドロキシカルボン酸との組み合わせからなるもの、異種の芳香族ヒドロキシカルボン酸からなるもの、芳香族ジカルボン酸と芳香族ジオールとの組み合わせからなるもの、ポリエチレンテレフタレートなどのポリエステルに芳香族ヒドロキシカルボン酸を反応させたもの、等が挙げられ、400℃以下の温度で異方性溶融体を形成するものである。なお合成原料としては、これらの芳香族ジカルボン酸、芳香族ジオール及び芳香族ヒドロキシカルボン酸の代わりに、それらのエステル形成性誘導体を使用されることもある。

#### 【0007】

カルボン酸のエステル形成性誘導体としては、例えばカルボキシル基が酸塩化物、酸無水物などの反応活性が高くポリエステルを生成する反応を促進するよう



な誘導体となっているもの、カルボキシル基がアルコール類やエチレングリコール等のエステルであって、エステル交換反応によりポリエステルを生成するような誘導体となっているものが挙げられる。またフェノール性水酸基のエステル形成性誘導体としては、例えばフェノール性水酸基がカルボン酸類とのエステルであって、エステル交換反応によりポリエステルを生成するような誘導体となっているものが挙げられる。

## 【 0 0 0 8 】

また、芳香族ジカルボン酸、芳香族ジオールおよび芳香族ヒドロキシカルボン酸は、エステル形成性を阻害しない限りにおいて、ハロゲン原子、メチル基、エチル基、アリル基などで置換されていてもよい。

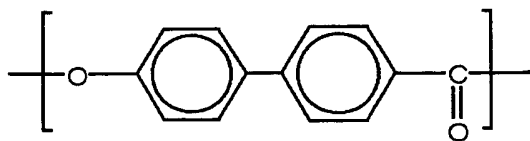
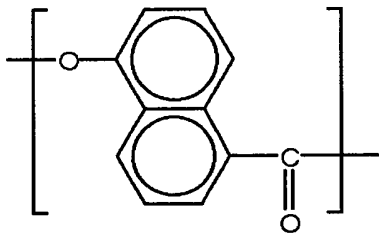
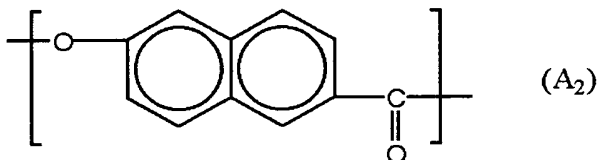
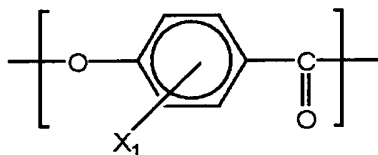
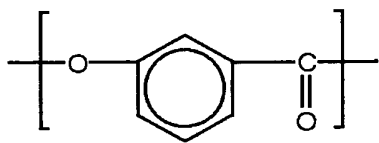
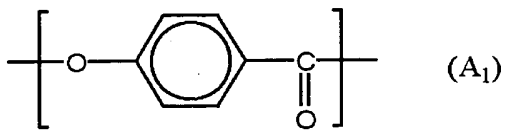
## 【 0 0 0 9 】

該液晶ポリエステルの繰り返し構造単位としては、下記のことを例示することができるが、これらに限定されるものではない。

【 0 0 1 0 】

芳香族ヒドロキシカルボン酸に由来する繰り返し構造単位：

【化 4】

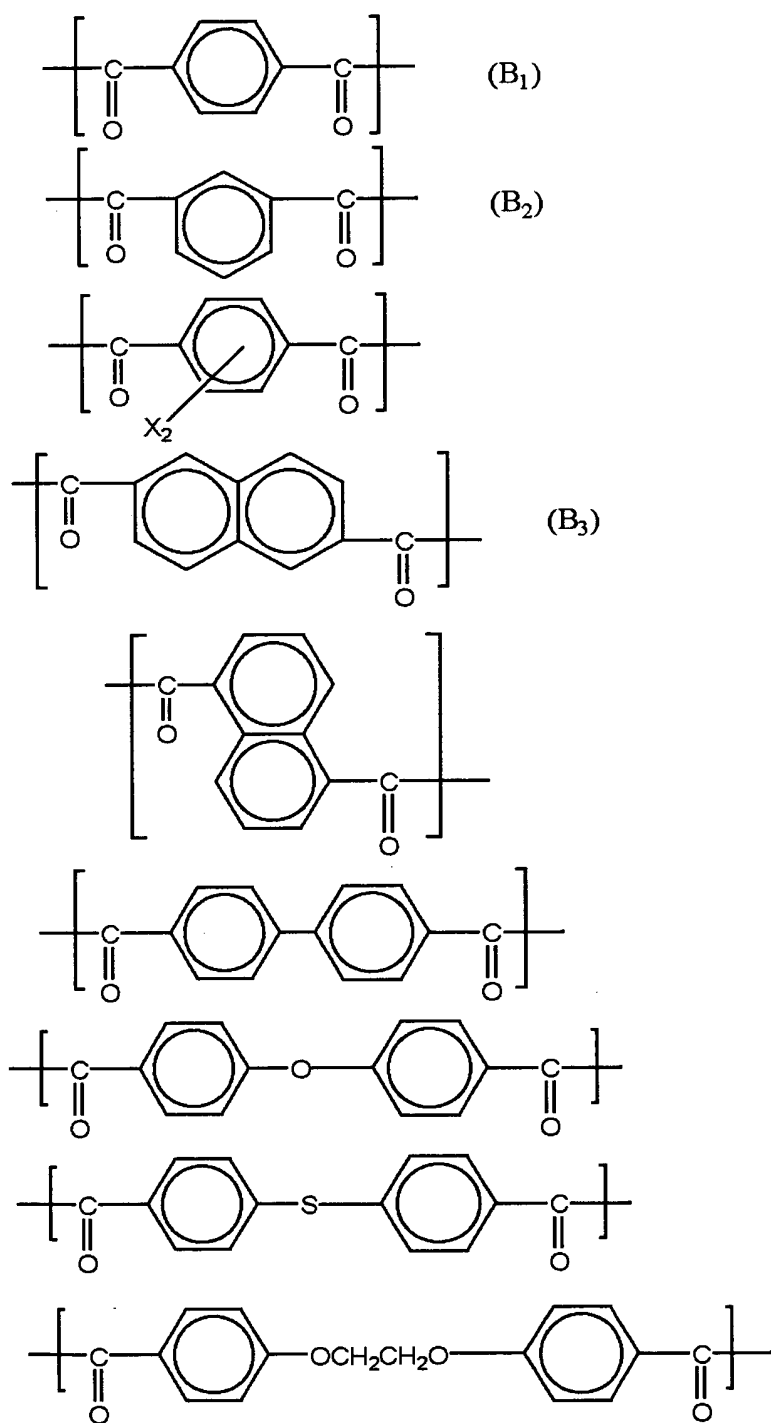


(式中、 $\text{X}_1$ はハロゲン原子またはアルキル基を示す。)

【0011】

芳香族ジカルボン酸に由来する繰り返し構造単位：

【化5】

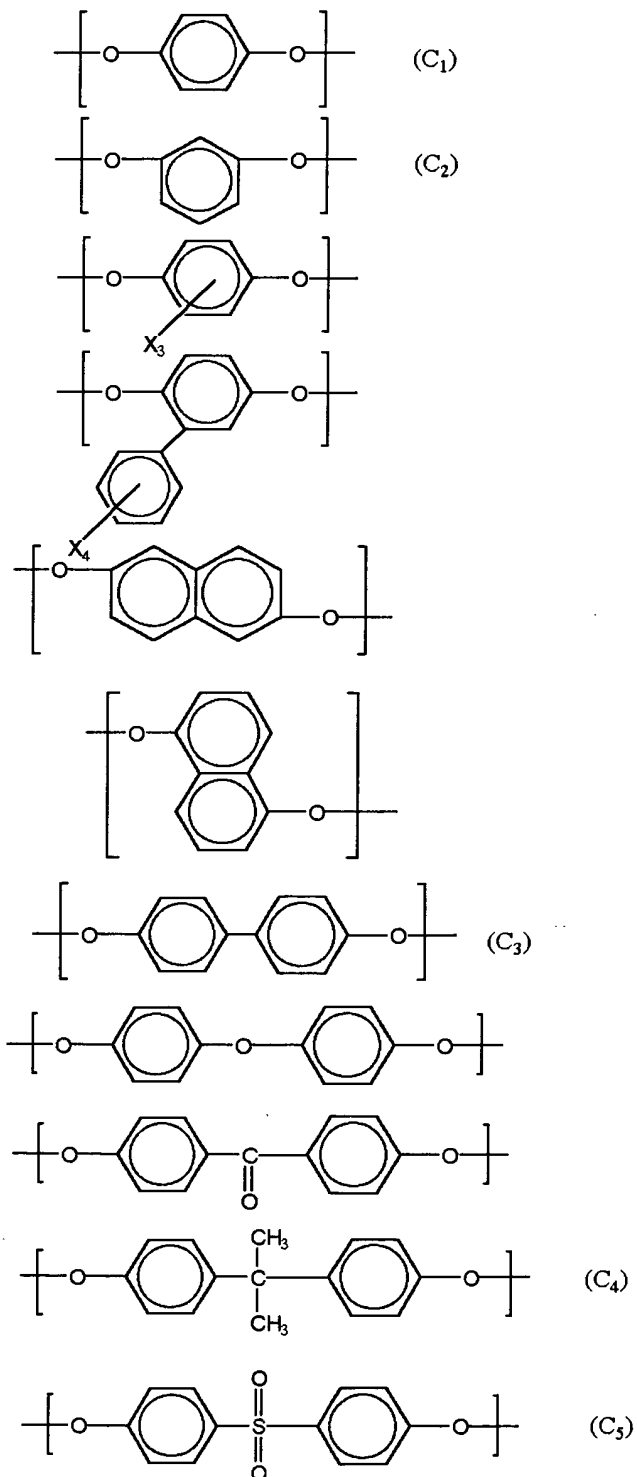


(式中、X<sub>2</sub>はハロゲン原子、アルキル基またはアリール基を示す。)

【0012】

芳香族ジオールに由来する繰り返し構造単位：

【化6】



(式中 $X_3$ は、ハロゲン原子、アルキル基またはアリアル基を示し、 $X_4$ はハロゲン原子またはアルキル基を示す)

なお上の $X_1 \sim X_4$ において、アルキル基としては炭素数1～10のアルキル基が好ましく、アリアル基としては炭素数6～20のアリアル基が好ましい。

# 【0013】

耐熱性、機械物性のバランスから芳香族液晶ポリエステルは、前記 $A_1$ 式で表される繰り返し構造単位を少なくとも30モル%含むものが好ましい。

具体的には繰り返し構造単位の組み合わせが下式(a)～(f)のものが好ましい。

(a) : ( $A_1$ )、( $B_2$ )または( $B_1$ )と( $B_2$ )の混合物、( $C_3$ )

(b) : (a)の構造単位の組み合わせのものにおいて、( $C_3$ )の一部または全部を( $C_1$ )に置き換えたもの

(c) : (a)の構造単位の組み合わせのものにおいて、( $C_3$ )の一部または全部を( $C_2$ )に置き換えたもの

(d) : (a)の構造単位の組み合わせのものにおいて、( $C_3$ )の一部または全部を( $C_4$ )に置き換えたもの

(e) : (a)の構造単位の組み合わせのものにおいて、( $C_3$ )の一部または全部を( $C_4$ )と( $C_5$ )の混合物に置き換えたもの

(f) : (a)の構造単位の組み合わせのものにおいて、( $A_1$ )の一部を( $A_2$ )に置き換えたもの

また、本発明に用いる芳香族ポリエステルとしては、液晶性発現の点で、p-ヒドロキシ安息香酸に由来する繰り返し構造単位30～80mol%、ヒドロキノン、レゾルシノール、4,4'-ジヒドロキシビフェニル、ビスフェノールAおよびビスフェノールSからなる群から選ばれた一種または二種以上の化合物に由来する繰り返し構造単位10～35mol%、並びにテレフタル酸、イソフタル酸およびナフタレンジカルボン酸からなる群から選ばれた一種または二種以上の化合物に由来する繰り返し構造単位10～35mol%から実質的になることが好ましい。

## 【0014】

本発明に用いる芳香族液晶ポリエステルの合成方法としては、公知の方法を採用することができる。例えば、特公昭47-47870号公報、特公昭63-3888号公報に記載の方法等が挙げられる。

## 【0015】

本発明の芳香族液晶ポリエステルの溶液に用いる溶媒としては、上記式(I)で表されるハロゲン置換フェノール化合物を30重量%以上含むものである。該溶媒を用いると、常温または加熱下に芳香族液晶ポリエステルを溶解することができる。芳香族液晶ポリエステルを比較的低温で溶解できることから、これらハロゲン置換フェノール化合物は、60重量%以上含まれることが好ましい。

溶媒として、該ハロゲン置換フェノール化合物が実質的に100重量%のものをを用いることは、溶媒の他の成分と混合する必要がなく、簡便なので好ましい。

式(I)中、Aはハロゲン原子またはトリハロゲン化メチル基を示す。iは1以上5以下の整数値を示す。iが2以上の場合、複数あるAは同一でも異なってもよいが、同一であることが好ましい。

ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、よう素原子があげられ、フッ素原子、塩素原子が好ましい。溶解性の点からは、フッ素原子、塩素原子が好ましく、さらに塩素原子がコストと溶解性のバランスの点から好ましい。

これらのなかで、ハロゲン原子が塩素原子のものとして、上記一般式(II)で示される塩素置換フェノールが、価格と入手性の観点から好ましく、o-クロロフェノール、p-クロロフェノールがより好ましく、溶解性の観点からp-クロロフェノールがさらに好ましい。

ハロゲン原子がフッ素原子のものの例としては、ペンタフルオロフェノール、テトラフルオロフェノールなどがあげられ、ペンタフルオロフェノールが好ましい。

トリハロゲン化メチル基のハロゲンとしては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、よう素原子があげられる。

トリハロゲン化メチル基のハロゲンがフッ素のものの例としては、3, 5-ビ

ストリフルオロメチルフェノールがあげられる。

ハロゲン置換フェノール化合物以外に溶媒に含まれる成分としては、溶液の保存時または後述の流延時に芳香族液晶ポリエステルを析出させるものでなければ特に限定されないが、クロロホルム、塩化メチレン、テトラクロロエタン等の塩素化合物が、価格と入手性の観点から好ましい。

【 0 0 1 6 】

芳香族液晶ポリエステルは、ハロゲン置換フェノール化合物を 3 0 重量%以上含有する溶媒 1 0 0 重量部に対して、0. 5 ~ 1 0 0 重量部であり、作業性あるいは経済性の観点から 1 ~ 5 0 重量部の範囲が好ましく、3 ~ 1 0 重量部の範囲がより好ましい。0. 5 重量部未満だと生産効率が悪いことがあり、1 0 0 重量部を超えると溶解が困難になることがある。

【 0 0 1 7 】

本発明の芳香族ポリエステル組成物溶液を必要に応じてフィルターによってろ過し、該溶液中に含まれる微細な異物を除去した後、通常は、テフロン、金属、ガラス等により成る好ましくは表面平坦かつ均一な支持基板上に流延し、その後溶媒を除去した後に、使用した場合には支持基板から剥離することによって、フィルムを得ることができる。得られたフィルムは、必要に応じて熱処理が行われる。

溶媒の除去の方法は特に限定されないが、溶媒の蒸発により行なうことが好ましい。溶媒を蒸発させる方法としては、加熱、減圧、通風などの方法が考えられる。中でも生産効率、取り扱い性の点から加熱して蒸発することが好ましく、通風しつつ加熱して蒸発することがさらに好ましい。

【 0 0 1 8 】

なお本発明の芳香族液晶ポリエステル溶液組成物または本発明で用いる芳香族液晶ポリエステルフィルムには、本発明の目的を損なわない範囲で、シリカ、水酸化アルミニウム、炭酸カルシウムなどの無機フィラー、硬化エポキシ樹脂、架橋ベンゾグアナミン樹脂、架橋アクリルポリマーなどの有機フィラー、熱可塑性樹脂、例えばポリアミド、ポリエステル、ポリフェニレンスルフィド、ポリエーテルケトン、ポリカーボネート、ポリエーテルスルホン、ポリフェニルエーテル

及びその変性物、ポリエーテルイミド等や、熱硬化性樹脂、例えばフェノール樹脂、エポキシ樹脂、ポリイミド樹脂、シアネート樹脂等、シランカップリング剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤などの各種添加剤を一種または二種以上を添加することもできる。

#### 【0019】

本発明の芳香族液晶ポリエステル溶液組成物を用いて製造される芳香族液晶ポリエステルフィルムは、高周波特性、低吸湿性などの優れた特性を生かして、近年注目されているビルドアップ工法などにより得られる、半導体パッケージやマザーボード用の多層プリント基板、フレキシブルプリント配線板、テープオートメーテッドボンディング用フィルム、その他8ミリビデオテープの基材、業務用デジタルビデオテープの基材、透明導電性（ITO）フィルムの基材、偏光フィルムの基材、各種調理食品用、電子レンジ加熱用の包装フィルム、電磁波シールド用フィルム、抗菌性フィルム、気体分離用フィルム等に用いられる。

#### 【0020】

##### 【実施例】

以下、実施例により本発明を具体的に説明する。

#### 【0021】

##### 合成例1

攪拌装置、トルクメータ、窒素ガス導入管、温度計及び還流冷却器を備えた反応器に、p-ヒドロキシ安息香酸 141 g (1.02モル)、4,4'-ジヒドロキシビフェニル 63.3 g (0.34モル)、イソフタル酸 56.5 g (0.34モル)及び無水酢酸 191 g (1.87モル)、を仕込んだ。反応器内を十分に窒素ガスで置換した後、窒素ガス気流下で15分かけて150℃まで昇温し、温度を保持して3時間還流させた。

その後、留出する副生酢酸、プロピオン酸及び未反応の無水酢酸、無水プロピオン酸を留去しながら170分かけて320℃まで昇温し、トルクの上昇が認められる時点を反応終了とみなし、内容物を取り出した。得られた固形分は室温まで冷却し、粗粉碎機で粉碎後、窒素雰囲気下250℃で3時間保持し、固層で重合反応を進めた。



## 【 0 0 2 2 】

得られた芳香族液晶ポリエステル粉末 0.4 g を、100 kg 荷重下、250℃で10分間、島津製作所（株）製フローテスタ CFT-500 を用いて圧縮成形し、厚さ 3 mm の円盤状の試験片を得た。この試験片を用いて、ヒューレットパッカード（株）製 HP 4291A RF インピーダンス／マテリアルアナライザーにより、用いた芳香族液晶ポリエステル粉末の高周波（1 GHz）での誘電率 2.99 及び誘電正接 0.012 を確認した。また東洋製作所製の恒温恒湿機 ADVANTEC AGX 型を用いて 85℃／85%RH・168 時間における吸水率を測定した結果、吸水率は 0.1% 以下であることを確認した。

## 【 0 0 2 3 】

## 実施例 1

合成例 1 により得られた芳香族液晶ポリエステル粉末 0.5 g を p-クロロフェノール 9.5 g に加え、120℃に加熱した結果、完全に溶解し透明な溶液が得られることを確認した。この溶液をガラス基板上に流延し、通風オーブン中 70℃で1時間溶媒を蒸発させた結果、厚さ 30 μm の透明なフィルムを得ることができた。簡易分子配向計（王子測定機器製 MOA-5012）により、配向パターンを測定した結果、縦方向（分子の流れ方向）MD と、横方向 TD の比が 1 であり、異方性がないことを確認した。

## 【 0 0 2 4 】

## 実施例 2

合成例 1 により得られた芳香族液晶ポリエステル粉末 0.1 g を p-クロロフェノール 6 g／1, 1, 2, 2-テトラクロロエタン 4 g の混合溶媒に加え、100℃に加熱した結果、完全に溶解し透明な溶液が得られることを確認した。この溶液をガラス基板上に流延し、通風オーブン中 70℃で1時間溶媒を蒸発させた結果、厚さ 30 μm の透明かつしなやかなフィルムを得ることができた。簡易分子配向計（王子測定機器製 MOA-5012）により、配向パターンを測定した結果、縦方向（分子の流れ方向）MD と、横方向 TD の比が 1 であり、異方性がないことを確認した。

## 【 0 0 2 5 】

## 比較例 1

合成例 1 により得られた芳香族液晶ポリエステル粉末 0.5 g をフェノール 6 g / 1, 1, 2, 2-テトラクロロエタン 4 g の混合溶媒に加え、100℃に加熱したが、芳香族液晶ポリエステル粉末は全く溶解しなかった。

【0026】

## 比較例 2

合成例 1 により得られた芳香族液晶ポリエステル粉末 0.5 g をトリクロロベンゼン 9.5 g に加え、120℃に加熱したが、芳香族液晶ポリエステル粉末は全く溶解しなかった。

【0027】

## 【発明の効果】

本発明により、より取り扱いが容易な溶媒を用いてなる芳香族液晶ポリエステル溶液組成物を提供することができる。

本発明の芳香族液晶ポリエステル溶液組成物から得られる芳香族液晶ポリエステルフィルムは、溶剤キャスト法で作成されるため、異方性が少なく、かつ液晶ポリエステルに特徴的な高周波特性、低吸湿性などに優れていることから、半導体パッケージやマザーボード用の多層プリント配線板などの電気・電子部品用途での、応用展開が期待されるものである。

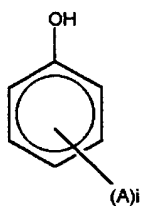
【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 より取り扱いが容易な溶媒を用いてなる芳香族液晶ポリエステル溶液組成物、該組成物を用いてなる異方性の少ないフィルム、およびその製造方法を提供する。

【解決手段】 〔1〕下記式（I）

【化1】



..... (I)

（Aはハロゲン原子等。iは1以上5以下の整数値）で表されるハロゲン置換フェノール化合物を30重量%以上含有する溶媒100重量部に対して、0.5～100重量部の芳香族液晶ポリエステルを溶解させてなる芳香族液晶ポリエステル溶液組成物。

〔2〕上記〔1〕の溶液組成物から溶媒を除去して得られる芳香族液晶ポリエステルフィルム。

〔3〕上記〔1〕の溶液組成物を支持基板上に流延し、該溶液組成物から溶媒を除去する芳香族液晶ポリエステルフィルムの製造方法。

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000002093]

1. 変更年月日 1990年 8月28日

[変更理由] 新規登録

住 所 大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号

氏 名 住友化学工業株式会社